

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06084705 A**

(43) Date of publication of application: **25.03.1994**

(51) Int. Cl. **H01G 9/02**

(21) Application number: **04262842**
(22) Date of filing: **03.09.1992**

(71) Applicant: **SANYO CHEM IND LTD**
MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(72) Inventor: **SHIONO KAZUJI**
KISHI TAKAAKI
SHIMAMOTO HIDEKI
SAKAGUCHI NAOKO

(54) ELECTROLYTIC SOLUTION FOR DRIVING ELECTROLYTIC CAPACITOR AND ELECTROLYTIC CAPACITOR USING IT

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain an electrolytic capacitor which can suppress the deterioration of its conductivity at a high temperature and is less in $\tan\delta$ variation by using the salt of a carboxylic acid having a carboxyl group as electrolytic solution of the capacitor.

CONSTITUTION: The salt of dicarboxylic acid is used as the title electrolytic solution. The dicarboxylic acid usually contains a molecular weight of 188-258, but it is preferable to use the acid containing a molecular

weight of 188-258, because the solubility of the acid in the solvent used for the electrolytic solution drops when the molecular weight exceeds 500. The salt of dicarboxylic acid includes an ammonium salt, amine salt, and quaternary ammonium salt. The content of the salt of dicarboxylic acid in the electrolytic solution is usually 1-70wt.%, preferably, 5-40wt.% against the weight of the solution. The electrolytic solution of this invention can prolong the service life and improve the reliability of intermediate- to high-voltage electrolytic capacitors when the solution is used for the capacitors, because the solution is high in sparking voltage and small in specific conductivity variation at a high temperature.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-84705

(43)公開日 平成6年(1994)3月25日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 G 9/02

識別記号

3 1 1

庁内整理番号

7924-5E

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-262842

(22)出願日 平成4年(1992)9月3日

(71)出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 塩野 和司

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋

化成工業株式会社内

(72)発明者 紀氏 隆明

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋

化成工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 安達 光雄 (外1名)

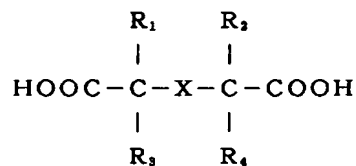
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電解コンデンサ駆動用電解液およびそれを用いた電解コンデンサ

(57)【要約】

【目的】 高温中で使用した場合における電解液の分解や、電極箔との反応による静電容量や $\tan \delta$ の経時変化の少ない電解コンデンサ駆動用電解液を用いることにより、長寿命で信頼性の高い中高圧級電解コンデンサを提供することを目的とする。

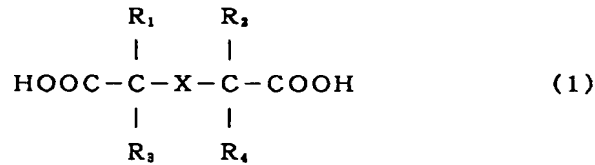
【構成】 下記一般式で表されるジカルボン酸の塩を用いた電解コンデンサ駆動用電解液。



(式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ の各々は炭素数1～4の脂肪族炭化水素基を表し、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ のうち2個以上が結合して環を形成してもよい。Xは脂肪族、脂環式もしくは芳香族炭化水素基を表す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表されるジカルボン*



(式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ の各々は炭素数1～4の脂肪族炭化水素基を表し、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ のうち2個以上が結合して環を形成してもよい。Xは脂肪族、脂環式もしくは芳香族炭化水素基を表す。)

【請求項2】 上記ジカルボン酸(A)の分子量が188～258である請求項1記載の電解コンデンサ駆動用電解液。

【請求項3】 請求項1または2に記載の電解コンデンサ駆動用電解液を用いた電解コンデンサ。

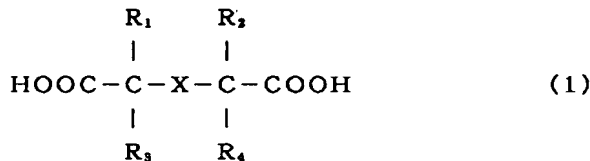
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電解コンデンサ駆動用電解液およびそれを用いた電解コンデンサに関するものである。

【0002】

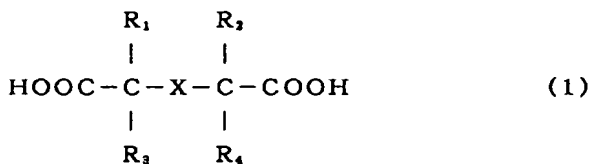
【従来の技術】本発明者らは、先に、火花電圧が高く、※



(式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ の各々は炭素数1～4の脂肪族炭化水素基を表し、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ のうち2個以上が結合して環を形成してもよい。Xは脂肪族、脂環式もしくは芳香族炭化水素基を表す。)

【0005】

【作用】通常、ポリカルボン酸の塩を用いた電解液の高温での劣化は、溶剤とエステル化反応を引き起こすカルボン酸のカルボキシル基の反応で起こる。本発明の利点は第3級のカルボキシル基を有するジカルボン酸を用いることにある。第3級のカルボキシル基は立体障害により溶剤とのエステル化反応等を起こしにくく、高温で安定な電解液が得られるからである。さらに、本発明のジカルボン酸は分子内にエーテル結合やエステル結合を含む★



(式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ の各々は炭素数1～4の脂肪族炭化水素基を表し、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ のうち2個以上が結合して環を形成してもよい。Xは脂肪族、脂環式もしくは芳香族炭化水素基を表す。)

* 酸(A)の塩を用いた電解コンデンサ駆動用電解液。

※かつ高温での比電導度変化が少ない電解コンデンサ駆動用電解液として、第2級および/または第3級のカルボキシル基を合計で2個以上有する分子量260以上のポリカルボン酸の塩を提案した(特開平1-103821号公報)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、近年さらに火花電圧が高く、かつ高温での比電導度変化が少ない電解コンデンサ駆動用電解液および長寿命で信頼性の高い電解コンデンサが求められている。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は、下記一般式(1)で表されるジカルボン酸(A)の塩を用いた電解コンデンサ駆動用電解液およびそれを用いた電解コンデンサである。

★有しないため、酸化劣化や加水分解劣化を引き起こさず、より高温安定性を高めた電解液とすることができる利点も併せもつもので、これにより、高温中での電導度低下が抑制されるため、 $\tan \delta$ 変化の少ない電解コンデンサを得ることができる。また、本発明の電解コンデンサ駆動用電解液を用いた電解コンデンサは、静電容量、 $\tan \delta$ の変化率が小さいため、従来のものに比べ長寿命で信頼性が極めて高いものである。

【0006】本発明の電解コンデンサ駆動用電解液の基本は、下記一般式(1)で表されるジカルボン酸(A)の塩を用いた電解コンデンサ駆動用電解液およびそれを用いた電解コンデンサである。

【0007】本発明におけるジカルボン酸(A)としては、例えば(イ) $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチルグルタル酸、 $\alpha, \alpha, \beta, \alpha', \alpha'$ -ペンタメチルグルタル酸、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチルアジピン

酸、2,2,6,6-テトラメチルヘプタンジオン酸、2-エチル-2,6,6-トリメチルヘプタンジオン酸、2,2,7,7-テトラメチルオクタンジオン酸、2,2,8,8-テトラメチルノナンジオン酸、2-エチル-2,8,8-トリメチルノナンジオン酸、2,2,9,9-テトラメチルデカンジオン酸等の脂肪族第3級ジカルボン酸、(ロ) Trans- $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチル-1,2-シクロヘキサジ酢酸、Cis- $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチル-1,2-シクロヘキサジ酢酸1,2,3,3-テトラメチル-1,2-シクロヘキサジカルボン酸、1,3-アダマンタンジカルボン酸等の脂環式第3級ジカルボン酸、および

(ハ) $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチル-1,2-フェニレン二酢酸、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチル-1,4-フェニレン二酢酸等の芳香環含有第3級ジカルボン酸が挙げられる。

【0008】これらのうちで好ましいものは、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチルグルタル酸、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチルアジピン酸、2,2,6,6-テトラメチルヘプタンジオン酸、2,2,7,7-テトラメチルオクタンジオン酸、2,2,8,8-テトラメチルノナンジオン酸、2-エチル-2,8,8-トリメチルノナンジオン酸および2,2,9,9-テトラメチルデカンジオン酸である。

【0009】ジカルボン酸(A)の分子量は、通常188~500、好ましくは188~258である。分子量が500を越えると電解液溶媒への溶解性が低下する。

【0010】ジカルボン酸(A)の塩としては、アンモニウム塩、アミン塩および4級アンモニウム塩が挙げられる。アミン塩を構成するアミンとしては1級アミン(メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、エチレンジアミン等)、2級アミン(ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、メチルエチルアミン、ジフェニルアミン等)、3級アミン(トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリフェニルアミン、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)-ウンデセン-7等)が挙げられる。第4級アンモニウム塩を構成する第4級アンモニウムとしてはテトラアルキルアンモニウム(テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、メチルトリエチルアンモニウム、ジメチルジエチルアンモニウム等)、ビリジウム(1-メチルビリジウム、1-エチルビリジウム、1,3-ジエチルビリジウム等)が挙げられる。これらのうちで好ましいものは、アンモニウム塩、トリエチルアミン塩およびテトラメチルアンモニウム塩である。

【0011】ジカルボン酸(A)の塩を形成する酸と塩基のモル比は通常1:2.5~1:0.5、好ましくは1:2.2~1:0.8である。

【0012】本発明の電解コンデンサ駆動用電解液はジカルボン酸(A)の塩と溶剤(通常有機溶剤)からなる。この有機溶剤としては、多価アルコール系溶剤およびラクトン系溶剤および必要に応じて多価アルコール系溶剤およびラクトン系溶剤と相溶する他の溶剤とからなる。多価アルコール系溶剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、グリセリン、ポリオキシアルキレンポリオール等)が挙げられる。ラクトン系溶剤としては、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、3-メチル-1,3-オキサゾリジン-2-オン、3-エチル-1,3-オキサゾリジン-2-オン等が挙げられる。他の溶剤としては、水、アミド系溶剤(N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルピロジリノン等)、エーテル系溶剤(メチラール、1,2-ジメトキシエタン、1-エトキシ-2-メトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン等)、ニトリル系溶剤(アセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリル等)、フラン系溶剤(2,5-ジメトキシテトラヒドロフラン等)、2-イミダゾリジノン類(1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等)、ピロリドン類の単独もしくは2種以上の混合溶剤が挙げられる。これらのうちで好ましいものはエチレングリコールおよび γ -ブチロラクトンを主体とする溶剤である。

【0013】本発明の電解コンデンサ駆動用電解液には必要により、水を含有させることができる。その含有量は電解液の重量に基づいて通常5重量%以下、好ましくは3重量%以下、特に好ましくは1重量%以下である。

【0014】本発明の電解コンデンサ駆動用電解液におけるジカルボン酸(A)の塩の含有量は、電解液の重量に基づいて通常1~70重量%、好ましくは5~40重量%である。本発明の電解コンデンサ駆動用電解液には、漏れ電流の低減や水素ガス吸収等の目的で種々の添加剤を添加することができる。添加剤としては、例えばリン酸誘導体、ホウ酸誘導体およびニトロ化合物を挙げることができる。

【0015】

【実施例】次に、本発明の具体的な実施例について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。表1は本発明の実施例1,2および従来例1~3の電解液、並びにその常温における比電導度、火花電圧を示したものである。

【0016】

【表1】

表 1

溶剤：エチレングリコール						
	酸	分子量	塩基	濃度 (wt%)	比電導度 30℃ (mS/cm)	火花電圧 (V)
実施例 1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HOO C}-\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{C}-\text{COOH} \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	202	トリエチル アミン	10	1.4	460
実施例 2	同上	202	アンモニア	10	1.6	440
従来例 1	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{HOO C}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH} \end{array}$	216	アンモニア	10	1.9	450
従来例 2	$\begin{array}{c} \text{HOOC} \quad \text{COO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{OC} \quad \text{COOH} \\ \qquad \qquad \\ \text{C}_6\text{H}_{11} \qquad \text{C}_6\text{H}_{11} \end{array}$	458	トリエチル アミン	20	1.0	480
従来例 3	アクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体 (モル比 1/1.3)	10万	トリエチル アミン	15	0.5	600

【0017】表1から明らかなように本発明の実施例1、2の電解液は、従来例2、3の電解液と比較して比電導度を高くすることができる。

【0018】図1は本発明の実施例1、2、従来例1～3の125℃における電解液の比電導度経時変化を示したものである。この図1から明らかなように、本発明の実施例1、2は、従来例1～3と比較して高温での比電導度経時変化が小さく、高温での長寿命化が可能である

40 ことがわかる。

【0019】表2は、表1に示した本発明の実施例1、2、従来例1～3の電解液を使用したアルミ電解コンデンサ（定格200V、680μF）の125℃における寿命試験での特性変化を示したものである。

【0020】

【表2】

表 2

	初 期		125℃1000時間後	
	静電容量 (μF)	$\tan\delta$ (%)	静電容量変化率 (%)	$\tan\delta$ (%)
実施例 1	678	5.59	-2.8	5.75
実施例 2	680	5.72	-3.0	5.80
従来例 1	680	5.20	-7.2	7.25
従来例 2	677	6.13	-3.0	7.30
従来例 3	678	7.40	-3.8	8.10

【0021】表2から明らかなように、本発明の実施例1、2の電解液を使用したアルミ電解コンデンサは従来例1～3と比較して、静電容量変化、 $\tan\delta$ （損失角の正接）変化のいずれもが小さく、寿命特性に優れた信頼性の高いアルミ電解コンデンサを得ることができる。

【0022】

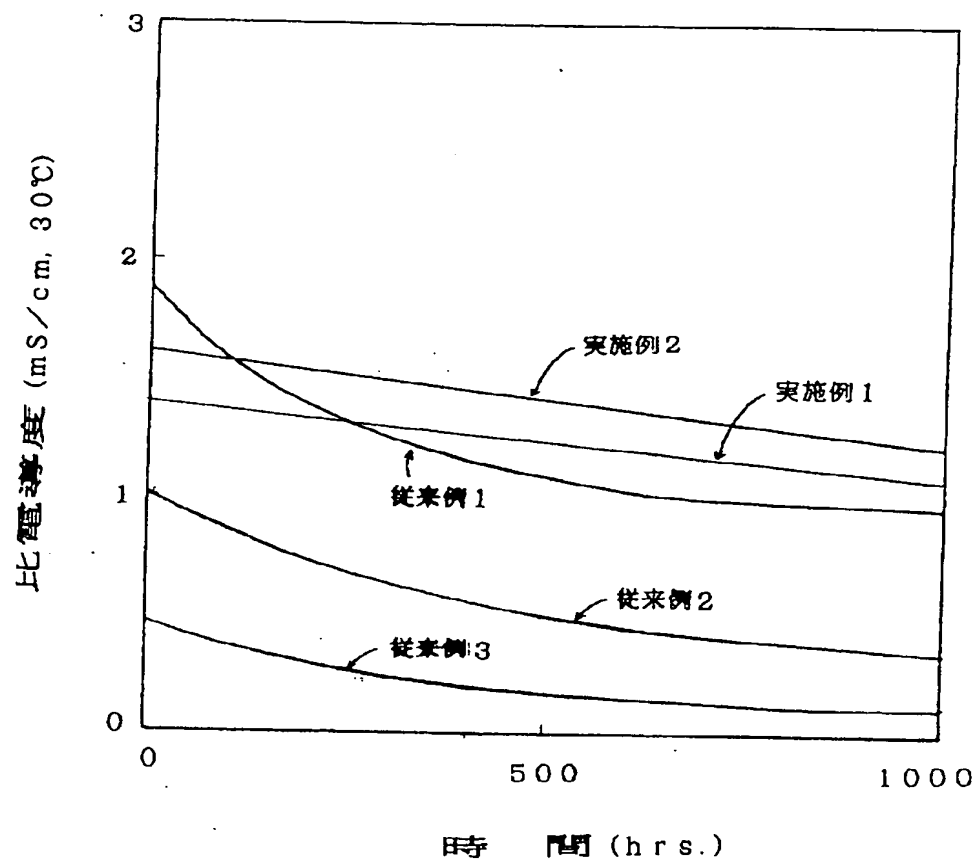
【発明の効果】以上のように本発明の電解コンデンサ駆動用電解液は、火花電圧も高く、かつ高温中での比電導

度変化も小さいため、この電解液を中高圧級電解コンデンサに用いれば、その電解コンデンサの長寿命化、高信頼化が可能となるもので、工業価値の大なるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1、2による電解液の125℃中での比電導度経時変化を従来例1～3の電解液と比較して示した特性図。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 島本 秀樹
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 阪口 尚子
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内